

PATENTS

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

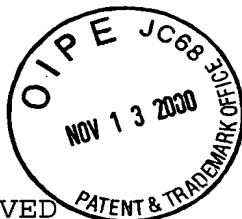
In re application of

Gaku HARADA et al.

Serial No. 09/528,711

Filed March 20, 2000

ELECTRODE USING IMPROVED  
ACTIVE MATERIAL FOR  
BATTERY AND CAPACITOR



GROUP 1745

Examiner

E.29.  
11/24/00  
#3

CLAIM FOR FOREIGN PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner of Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

Attached hereto is a certified copy of applicants' corresponding patent application filed in Japan on March 19, 1999, under No. 11-076573.

Applicants herewith claim the benefit of the priority filing date of the above-identified application for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. 119.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

By

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Robert J. Patch".

Robert J. Patch  
Attorney for Applicants  
Registration No. 17,355  
745 South 23rd Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone: 703/521-2297

RECEIVED  
NOV 15 2000  
TC 700 MAIL ROOM

November 13, 2000

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年 3月19日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第076573号

出 願 人  
Applicant (s):

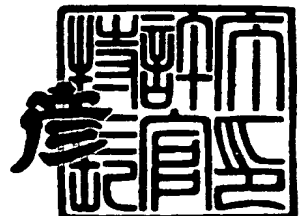
日本電気株式会社

RECEIVED  
NOV 15 2000  
JIC 1700 MAIL ROOM

1999年11月19日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3080101

【書類名】 特許願

【整理番号】 71610048

【提出日】 平成11年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
                        日本電気株式会社内

    【氏名】 原田 学

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
                        日本電気株式会社内

    【氏名】 西山 利彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
                        日本電気株式会社内

    【氏名】 藤原 正樹

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
                        日本電気株式会社内

    【氏名】 岡田 志奈子

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号  
                        日本電気株式会社内

    【氏名】 黒崎 雅人

【特許出願人】

    【識別番号】 000004237

    【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097113

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀 城之

【電話番号】 03(5512)7377

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044587

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708414

【プルーフの要否】 要

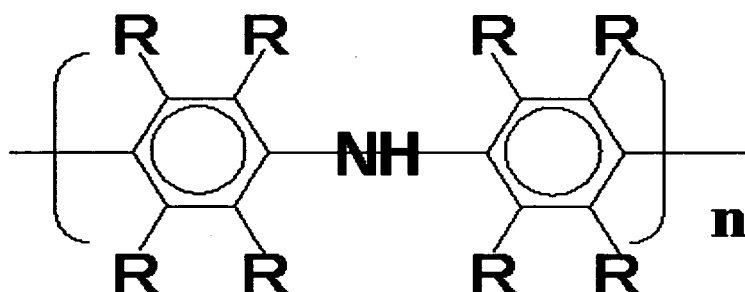
【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極および電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質にポリビフェニルアニリンを含有することを特徴とした電極。

【請求項2】 ポリビフェニルアニリンは、



の化学式で表され、Rは水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基および複素環基のいずれか一つで、各Rは同一の基に限られない

ことを特徴とした請求項1記載の電極。

【請求項3】 プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸によりドーピングされた

ことを特徴とした請求項1または2記載の電極。

【請求項4】 酸は、ドーパントサイズが小さいものである

ことを特徴とした請求項3記載の電極。

【請求項5】 酸は、分子量が小さいものである

ことを特徴とした請求項3または4記載の電極。

【請求項6】 酸は、硫酸、塩酸、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸の少なくともいずれか一つである

ことを特徴とした請求項 3 ないし 5 のいずれかに記載の電極。

【請求項 7】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の電極を正極電極とした

ことを特徴とした電池。

【請求項 8】 ポリビフェニルアミンにドーピングされる酸と同一の酸を電解質にした電解液を含有する電解質を備えた

ことを特徴とした請求項 7 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリビフェニルアニリンを電極活物質に用いた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の携帯コンピュータや携帯電話などに使用される電池である二次電池として、電池の軽量化、高出力電池、長寿命電池、電池形状の多様化、フレキシブル電池などとして、活物質にポリマを用いたポリマーバッテリーが知られている。

【0003】

そして、活物質にポリマ活物質を用いたものとして、例えば特開昭 63-36319 号公報、特開昭 63-56521 号公報、特開平 1-144562 号公報および特開平 2-638 号公報に記載のように、非水溶媒中でリチウム電池の正極として、導電性高分子である図 7 の化学式で示すポリアニリンを用いている。このポリアニリンは、表 1 に示すように、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリピロール、ポリフルラン、ポリチオフェンに比べてドーピング率が高く、また安定性に優れている。

【0004】

【表 1】

ポリマ	許容ドーピング率 (%)
ポリアセチレン	7
ポリ-p-フェニレン	40
ポリピロール	18
ポリフルラン	26
ポリチオフェン	24
ポリアニリン	50

ポリマーバッテリー：共立出版 p 32

## 【0005】

また、商品化されているコイン型のポリアニリン・リチウム二次電池は、3.0 Vの高い動作電圧、69 mA h/gの高い放電容量、1000サイクル以上の良好なサイクル寿命、-15%/月の低い自己放電率などの特性を有している。

## 【0006】

しかしながら、これらの電池はプロピレンカーボネートなどの非水溶媒を使用しているため、

1. パワー密度が低い
2. 水分の進入を防ぐためにパッケージングが煩雑になる
3. 電解液に含まれた水分の電気分解によりガス発生する

という問題点がある。

## 【0007】

そこで、これらの問題点を解決すべく、例えば特開平3-62451号公報に記載のように、電解液に水系溶媒を用いた構成が知られている。

## 【0008】

この特開平3-62451号公報に記載の電池は、正極に有機ドーパントでドーピングしたポリアニリン、負極に亜鉛、電解液に硫酸亜鉛を用いている。そして、正極に用いられているポリアニリンの非水溶媒中での酸化還元反応はドーピング反応であるために反応速度が遅く、電池に用いたときにパワー密度が低くなるという問題点を、電解液を水系の溶媒に変えることで、ポリアニリンの酸化還元反応はプロトンの吸脱着反応になり、反応速度が速く、パワー密度が高くなるという効果が得られる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリアニリンは、上記表 1 に示すように、ドーブ率が他の P 型導電性高分子に比べて、50% と高いが、反応率が低いために出現容量が低く、また水系の電解液を用いているために起電力が低くエネルギー密度も減少するという問題がある。

【0010】

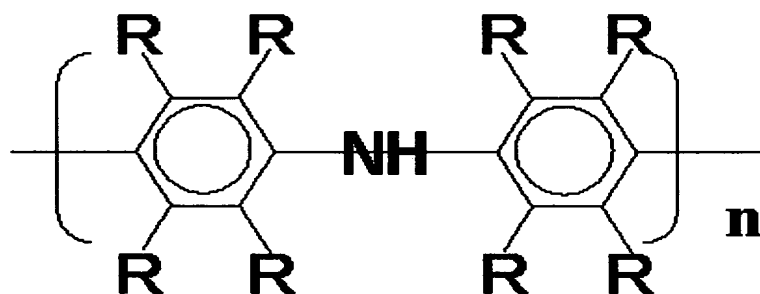
本発明は、このような点に鑑みてなされたもので、容量を大幅に向上する電極および電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の電極は、活物質にポリビフェニルアニリンを含有するものである。

請求項 2 記載の電極は、ポリビフェニルアニリンは、



の化学式で表され、R は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基および複素環基のいずれか一つで、各 R は同一の基に限られないものである。

請求項 3 記載の電極は、請求項 1 または 2 記載の電極において、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸によりドーピングされたものである。

請求項 4 記載の電極は、請求項 3 記載の電極において、酸は、ドーパントサイズが小さいものである。

請求項 5 記載の電極は、請求項 3 または 4 記載の電極において、酸は、分子量



が小さいものである。

請求項 6 記載の電極は、請求項 3 ないし 5 のいずれかに記載の電極において、酸は、硫酸、塩酸、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸の少なくともいずれか一つである。

請求項 7 記載の電池は、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の電極を正極電極としたものである。

請求項 8 記載の電池は、請求項 7 記載の電池において、ポリビフェニルアミンにドーピングされる酸と同一の酸を電解質にした電解液を含有する電解質を備えたものである。

【0012】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の一実施の形態を示す電池の構成を図面を参照して説明する。

【0013】

図 2 は、本発明に係る電池の構造を示す概略断面図である。

【0014】

図 2 に示すように、電池は、例えば携帯用コンピュータや携帯電話などの二次電池で、例えば導電材料にてシート状に形成された一対の集電体 1、1 を有している。そして、これら集電体 1、1 間には、電解質としての電解液を含浸したシート状のセパレータ 3 を挟持するシート状の正極電極 2 とシート状の負極電極 4 とが設けられ、電池が積層形成されている。

【0015】

そして、正極電極 2 は、図 1 に示す化学式で表されるポリビフェニルアニリンを電極活物質として含有するものである。この図 1 に示す化学式で表されるポリビフェニルアニリンは、R が水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン基、硫酸基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基お

よび複素環基のいずれか一つで、各Rは同一でも異なるものであってもよい。そして、この正極電極2は、例えば硫酸水溶液を用いて電気化学的または化学的にドーピングされる。

## 【0016】

ここで、ポリビフェニルアニリンは、硫酸、塩酸、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などのプロトンを解離する基のサイトが、一カ所の酸であるドーパントでドーピングされたものである。

## 【0017】

そして、正極電極2をシート状に形成する方法としては、例えば活物質材料としてのポリビフェニルアニリンと導電性補助剤としての気相成長カーボンとを重量比で4:1に混合した混合物にN-メチルピロリドンを混合してスラリを調整する。次に、調整したスラリを、例えばホモジナイザで十分に攪拌し、ドクターブレードを用いて集電体1のシート上に成膜する。この成膜後、例えば120℃～160℃で1時間真空乾燥し、ロールプレス機でプレスすることで電極膜厚を100μmにした。その後、それぞれを所定の形状に切断し、正極電極2とした。

## 【0018】

また、負極電極4は、活物質として亜鉛を所定の形状に切断して形成される。なお、活物質としては、亜鉛に限らず、高分子材料、低分子材料、無機材料および金属材料などを用いてもよい。

## 【0019】

さらに、セパレータ3は、電解液としての硫酸亜鉛電解液が含浸されている。なお、電解液として硫酸亜鉛水溶液を用いたが、これに限らず、酸水溶液、中性水溶液、有機溶媒などを用いてもよい。また、電解質として、硫酸亜鉛水溶液を含浸したセパレータ3に限らず、固体電解質やゲル電解質でもよい。ここで、固体電解質とは溶媒分子を全く含まない電解質で、ゲル電解質とは固体電解質を溶

媒である電解液で可塑化した溶媒を含む電解質で、電解液とは電子伝導性がなく、電解質を水や有機溶媒などの溶媒で溶かしてイオン伝導性を有する液状にしたものをいう。

【0020】

そして、ドーピングを行った正極電極2と負極電極4とを硫酸亜鉛電解液に含浸したセパレータ3を介して対向配置し、電池を形成する。

【0021】

次に、上記実施の形態の作用を説明する。

【0022】

得られた電池に  $1\text{ mA/cm}^2$  の定電流充電 (1C) を 1.5V まで行い、 $1\text{ mA/cm}^2$  の定電流放電 (1C) を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり  $153\text{ Wh/kg}$  とした。

【0023】

この結果、図3、図4、図5および表2に示すように、得られた容量は、正極活物質重量当たり  $107\text{ Wh/kg}$  で、容量出現率は70%と高い値が得られた。なお、放電レートを  $10\text{ C}$  にしたとき、容量は  $45\text{ Wh/kg}$  であった。また、サイクル特性は、初期容量の80%になるまでのサイクル回数が1000回となった。さらに、容量保存特性は、 $25^\circ\text{C}$  で30日後の容量が60%となった。

【0024】

【表 2】

	正極 *1	ドーパント	電解液	負極	電圧 (V)	反応率 (%)	容量 (Wh/kg)		サイク ル性*2	自己放 電(30 日後)
						1C	1C	10C	25℃	25℃
実施例 1	1	SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	Zn	1.5	70	107	45	1	60%
実施例 2	1	SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ppy	1.0	75	7605	45	2	85%
実施例 3	1	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ppy	1.0	95	81	60	1.5	70%
比較例 1	2	SO <sub>4</sub>	ZnSO <sub>4</sub>	Zn	1.5	25	2604	7	1	50%
比較例 2	1	NDSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ppy	1.0	40	23	11	0.8	20%
比較例 3	1	PVSA	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ppy	1.0	20	19.6	10	0.5	10%

\*1: 1; PBAN、 2; PAN

\*2: ×103

## 【0025】

ここで、正極活物質になり得る電極材料として、例えばポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリ-P-フェニレン、ポリフルランなどの導電性高分子であるP型の高分子が考えられる。

## 【0026】

しかしながら、P型の高分子では、

1. ドーピング率が低いため出現容量が低い。
2. 化学的に安定でないためにサイクル性が低い。
3. 自己放電が早い。

という問題点がある。

## 【0027】

そこで、化学的に安定でないためにサイクル性が低い点および自己放電が早い点を解決するP型導電性高分子として、図7の化学式で示すポリアニリンが考え

られる。このポリアニリンは、表3に示すように、他の導電性高分子、例えばポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリピロール、ポリフルラン、ポリチオフェンに比べてドーピング率が高く、ポリアニリンの安定性は他の導電性高分子に比べて最も優れている。

【0028】

【表3】

ポリマ	許容ドーピング率 (%)
ポリアセチレン	7
ポリ-p-フェニレン	40
ポリピロール	18
ポリフルラン	26
ポリチオフェン	24
ポリアニリン	50

ポリマーバッテリー：共立出版 p 32

【0029】

しかしながら、このポリアニリンは、P型導電性高分子の中でドーピング率が唯一高いものの、酸化還元に寄与する部分が20%程度と少ないことから、容量出現率が低いという問題点がある。

【0030】

ここで、正極電極2の活物質としてポリアニリンを用い、上記実施の形態と同様に比較用の電池を作製し、同様に電池の特性について実験した。すなわち、電池に $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$ の定電流充電(1C~10C)を1.5Vまで行い、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$ の定電流放電(1C~10C)を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり $108\text{ Wh/kg}$ とした。

【0031】

この結果、図4、図5、図8および表2に示すように、正極電極2の活物質としてポリアニリンを用いた比較例1の電池の1C放電で得られた容量は、正極活物質重量当たり $26.4\text{ Wh/kg}$ で、容量出現率は25%となり、上記一実施の形態のものに比して低い値となった。また、サイクル特性は初期容量の80%になるまでのサイクル回数が1000回で、容量保存特性は25℃で30日後の容量が50%と低い値であった。

【0032】

一方、ポリピフェニルアニリンは、J. Electroanal. chem., 274 (1989) 143-155で電解重合について報告されている。また、特開平3-504872号公報では、芳香族マルチスルホン酸をポリアニリン、そのナフチルおよびピフェニル誘導体にドーピングした熱安定性の高い導電性高分子の製造方法が報告されている。さらに、特開平3-504872号公報で記載されている製造方法で製造した高熱安定性ポリマは、導電性複合体、電子部品、電気導体、電極、電池、スイッチ、電気シールド材料、抵抗体、コンデンサなどの応用が記されている。

【0033】

しかし、電池の電極に用いるためには必ずしも高熱安定性が必要でない。

【0034】

また、ドーパントとしてマルチスルホン酸を使用したとき、特開平3-62451号公報で報告されているように、自己放電が早くなると言った報告があり、電池の電極としては好ましくない。

【0035】

さらに、マルチスルホン酸を電極活物質のドーパントに用いたときドーパントの分子量が大きいために、電極活物質の重量当たりの容量が減少すると言った問題点がある。したがって、ドーパントとしては、マルチスルホン酸、例えばm-ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸、ナフタレントリスルホン酸、フロシアニンテトラスルホン酸、ピレンジスルホン酸、ピレントリスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、Nafion (商品名)などは好ましくない。

【0036】

このように、上記実施の形態では、各種実験により、ポリアニリンの骨格にベンゼン環を導入したポリピフェニルアニリンに、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーブしたため、ドーピング率が50%から100%になるとともに、酸化還元反応の反応性が20%から80%に向上し、出現容量を向上できた。そして、化学的に安定でないためにサイクル性が低い点および

自己放電が早い点については、これらの問題点がない化学的安定で自己放電が少ないP型導電性高分子のポリアニリンと構造が類似するポリビフェニルアニリンを用いるため、同様に化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電の遅い優れた特性が得られた。

## 【0037】

上述したように、上記実施の形態では、正極電極2の電極活物質として、ポリビフェニルアニリンを用いたため、化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電の遅い優れた特性の電池が得られる。

## 【0038】

また、ポリビフェニルアニリンに、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーブしたため、ドーピング率を増大できるとともに、酸化還元反応の反応性を向上でき、出現容量を向上できる。

## 【0039】

さらに、ドーパントとして、ドーパントサイズが小さい例えば硫酸、塩酸、過塩素酸などの無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸の有機酸などを用いることにより、ポリビフェニルアニリンに対してドーピング率が高く、酸化還元反応を活性化することができる。

## 【0040】

また、これらのドーパントは、分子量が小さいために重量当たりの容量を高くすることができる。

## 【0041】

さらに、これらのドーパントは、ドーピングが容易に行えるため、脱ドーピングして反応率が低下しても充電時に電気化学的にドーピングが行われるので、低下したドーピング率を元に戻すことが容易にでき、このためにサイクルにより容量の低下を低く抑えることができ、サイクル性の高い電池およびキャパシタの作製ができる。

【0042】

次に、本発明の他の実施の形態を説明する。

【0043】

この実施の形態は、上記図1から図5までに示す一実施の形態の負極電極4の活物質として、高分子活物質である図6の化学式に示すポリピリジンを用いるとともに、セパレータ3の電解液として硫酸を用いたものである。

【0044】

そして、負極電極4の形成にあたっては、まず活物質材料としてのポリピリジンと導電性補助剤としての気相成長カーボンとを重量比1:1で混合した混合物に蟻酸を加えてスラリーを調整した。次に、このスラリーをホモジナイザで十分に攪拌し、ドクターブレードを用いて集電体1のシート上に成膜した。この成膜後、100℃～140℃で1時間真空乾燥した後、ロールプレス機でプレスすることで電極膜厚を100μmにした。この後、それぞれを所定の形状に切断し、固体電解質であるNafion（商品名）を被覆して負極電極4を形成した。

【0045】

そして、この得られた負極電極4と上記一実施の形態と同様の正極電極2とを、電解液としての硫酸水溶液を含浸したのを介して対向配置して電池を形成する。

【0046】

次に、上記他の実施の形態の作用を説明する。

【0047】

得られた電池に1mA/cm<sup>2</sup>～10mA/cm<sup>2</sup>の定電流充電（1C～10C）を1.0Vまで行い、1mA/cm<sup>2</sup>～10mA/cm<sup>2</sup>の定電流放電（1C～10C）を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり102Wh/kgとした。

【0048】

この結果、図3、図4、図5および表2に示すように、得られた容量は、正極活物質重量当たり76.5Wh/kgで、容量出現率は75%と高い値が得られた。なお、放電レートを10Cにしたとき、容量は45Wh/kgであった。ま



た、サイクル特性は、初期容量の 80% になるまでのサイクル回数が 2000 回となった。さらに、容量保存特性は、25℃で 30 日後の容量が 85% となった。

## 【0049】

ここで、正極電極 2 の活物質のドーパントとして多価スルホン酸であるナフタレンジスルホン酸を用い、上記他の実施の形態と同様に比較用の電池を作製し、同様に電池の特性について実験した。すなわち、電池に  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流充電 (1C $\sim$ 10C) を 1.0V まで行い、 $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流放電 (1C $\sim$ 10C) を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり 59.2 Wh/kg とした。

## 【0050】

この結果、図 4、図 5、図 8 および表 2 に示すように、正極電極 2 の活物質のドーパントとして多価スルホン酸であるナフタレンジスルホン酸を用いた比較例 2 の電池の 1C 放電で得られた容量は、正極活物質重量当たり 23 Wh/kg で、容量出現率は 40% となり、上記他の実施の形態のものに比して低い値となった。また、サイクル特性は初期容量の 80% になるまでのサイクル回数が 800 回で、容量保存特性は 25℃で 30 日後の容量が 20% と低い値であった。

## 【0051】

上記図 6 に示すポリピリジンを用いた他の実施の形態では、図 1 から図 5 までに示す一実施の形態と同様に、正極電極 2 の電極活物質として、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーブしたポリビフェニルアニリンを用いたため、化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電が遅いとともに、ドーピング率を増大でき、酸化還元反応の反応性を向上でき、出現容量を向上できる優れた特性の電池が得られる。

## 【0052】

また、電解液を硫酸亜鉛から硫酸にすることで電解液の pH を減少でき、ポリビフェニルアミンの反応率を増大でき、大容量の放電が可能になる効果を得ることができる。

## 【0053】

次に、本発明のさらに他の実施の形態を説明する。

【0054】

このさらに他の実施の形態は、上記図1から図5までに示す一実施の形態の正極電極2のドーパントとして、トリフルオロメタンスルホン酸を用いたものである。

【0055】

そして、得られた電池に  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流充電 ( $1\text{ C} \sim 10\text{ C}$ ) を  $1.0\text{ V}$  まで行い、  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流放電 ( $1\text{ C} \sim 10\text{ C}$ ) を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり  $85.6\text{ Wh/kg}$  とした。

【0056】

この結果、図3、図4、図5および表2に示すように、得られた容量は、正極活物質重量当たり  $81\text{ Wh/kg}$  で、容量出現率は  $95\%$  と高い値が得られた。なお、放電レートを  $10\text{ C}$  にしたとき、容量は  $60\text{ Wh/kg}$  であった。また、サイクル特性は、初期容量の  $80\%$  になるまでのサイクル回数が  $1500$  回となった。さらに、容量保存特性は、 $25^\circ\text{C}$  で  $30$  日後の容量が  $70\%$  となった。

【0057】

ここで、正極電極2の活物質のドーパントとして、図9の化学式で示す高分子スルホン酸であるポリビニルスルホン酸を用い、上記さらに他の実施の形態と同様に比較用の電池を作製し、同様に電池の特性について実験した。すなわち、電池に  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流充電 ( $1\text{ C} \sim 10\text{ C}$ ) を  $1.0\text{ V}$  まで行い、  $1\text{ mA/cm}^2 \sim 10\text{ mA/cm}^2$  の定電流放電 ( $1\text{ C} \sim 10\text{ C}$ ) を行った。このときの理論容量は、正極活物質重量当たり  $98.2\text{ Wh/kg}$  とした。

【0058】

この結果、図4、図5、図8および表2に示すように、正極電極2の活物質のドーパントとして高分子スルホン酸であるポリビニルスルホン酸を用いた比較例3の電池の  $1\text{ C}$  放電で得られた容量は、正極活物質重量当たり  $19.6\text{ Wh/kg}$  で、容量出現率は  $20\%$  となり、上記実施例3であるさらに他の実施の形態の

ものに比して低い値となった。また、サイクル特性は初期容量の 8 0 % になるまでのサイクル回数が 5 0 0 回で、容量保存特性は 2 5℃で 3 0 日後の容量が 1 0 % と低い値であった。

【0 0 5 9】

上記他の実施の形態では、図 1 から図 5 までに示す一実施の形態と同様に、正極電極 2 の電極活物質として、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーブしたポリピフェニルアニリンを用いたため、化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電が遅いとともに、ドーピング率を増大でき、酸化還元反応の反応性を向上でき、出現容量を向上できる優れた特性の電池が得られる。

【0 0 6 0】

また、ポリピフェニルアニリンのドーパントをトリフルオロメタンスルホン酸としたため、ポリピフェニルアニリンの反応率を向上でき、活物質重量当たりの容量を増大させる効果を得ることができる。

【0 0 6 1】

【発明の効果】

本発明によれば、正極電極の電極活物質として、ポリピフェニルアニリンを用いたため、化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電の遅い優れた特性の電池が得られる。

【0 0 6 2】

また、ポリピフェニルアニリンに、プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーブしたため、ドーピング率を増大できるとともに、酸化還元反応の反応性を向上でき、出現容量を向上できる。

【0 0 6 3】

さらに、酸として、ドーパントサイズが小さいものを用いるため、ポリピフェニルアニリンに対してドーブ率が高く、酸化還元反応を活性化することができる。

【0 0 6 4】

また、酸として、分子量が小さいものを用いるため、重量当たりの容量を高くすることができる。

【0065】

そして、酸として、硫酸、塩酸、過塩素酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、塩化ベンゼンスルホニル、ドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、トリクロロベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸の少なくともいずれか一つを用いるため、ドーパントサイズが小さく、分子量が小さいため、ポリビフェニルアニリンに対して容易にドーパ率を高く、酸化還元反応を活性化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態を示す正極電極に用いるポリビフェニルアニリンの化学式である。

【図2】

同上の電池の構造を示す断面図である。

【図3】

同上の実験結果を示すグラフである。

【図4】

同上の実験結果を示すグラフである。

【図5】

同上の実験結果を示すグラフである。

【図6】

本発明の他の実施の形態の負極電極に用いるポリピリジンの化学式である。

【図7】

従来例の電極活物質であるポリアニリンを示す化学式である。

【図8】

同上の実験結果を示すグラフである。

【図9】

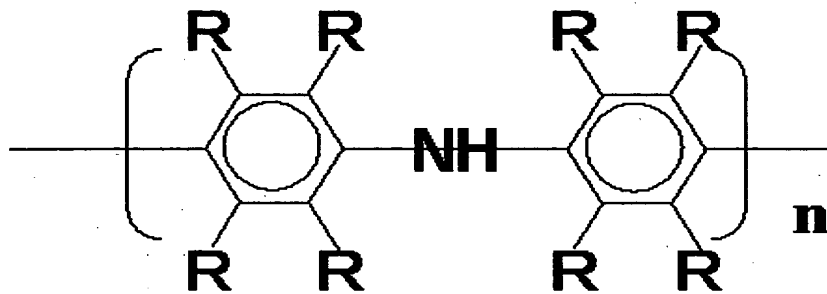
他の従来例のドーパントを示す化学式である。

【符号の説明】

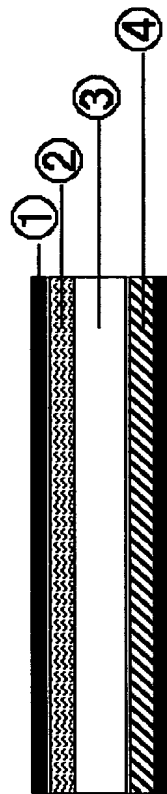
- 1 集電体
- 2 正極電極
- 3 電解質（セパレータ）
- 4 負極電極

【書類名】 図面

【図 1】

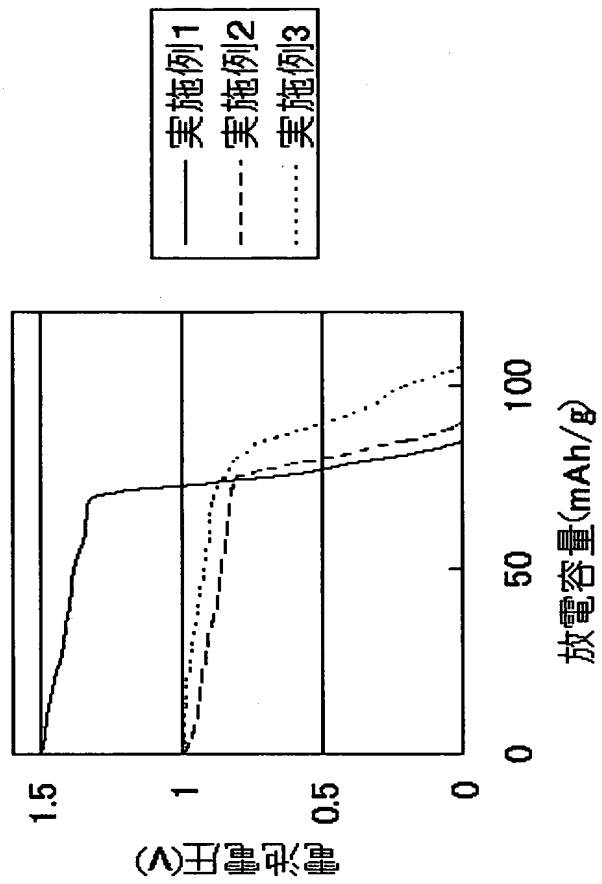


【図 2】



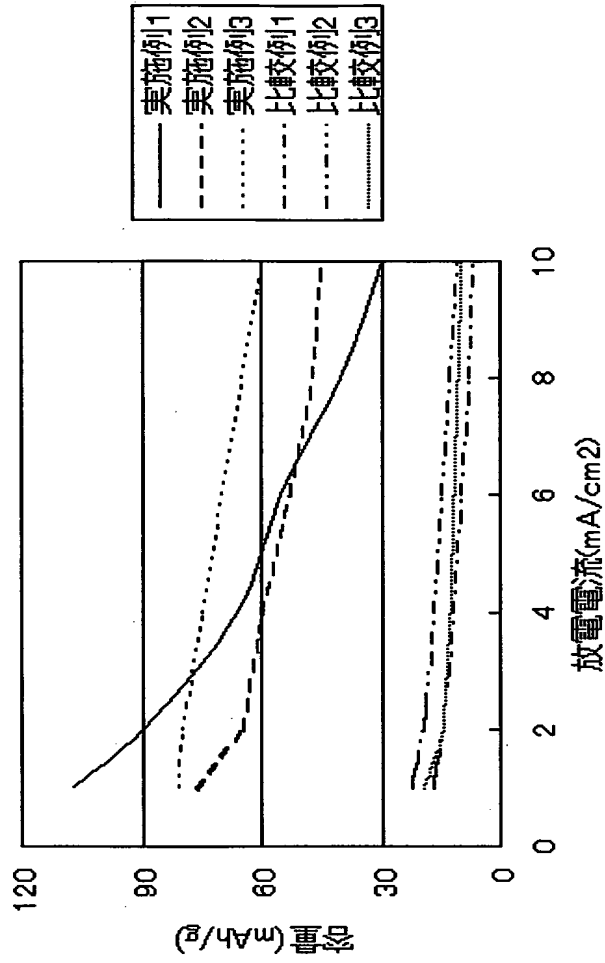
- ①集電体
- ②正極電極
- ③電解質
- ④負極電極

【図 3】

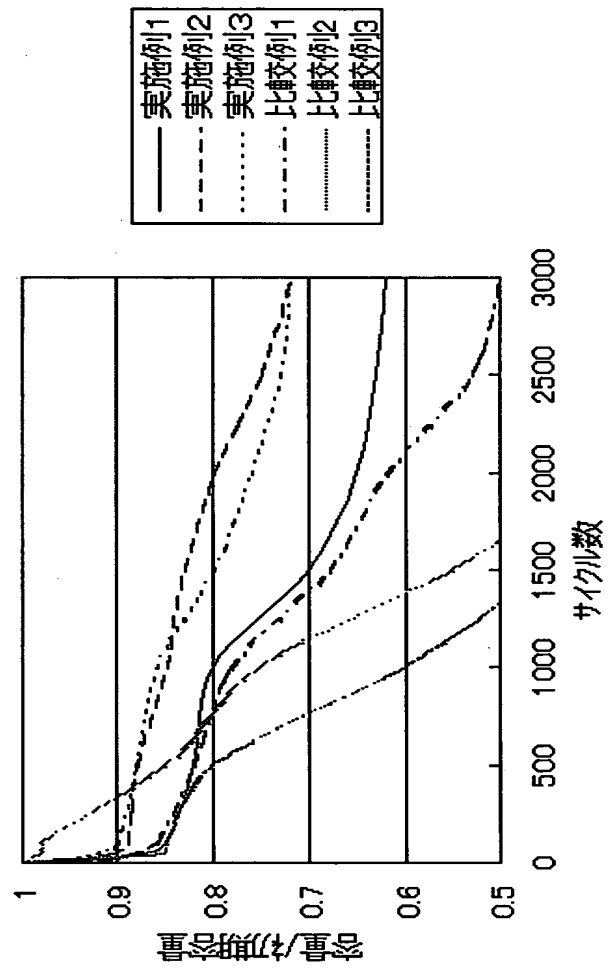




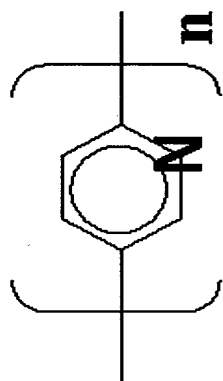
【図 4】



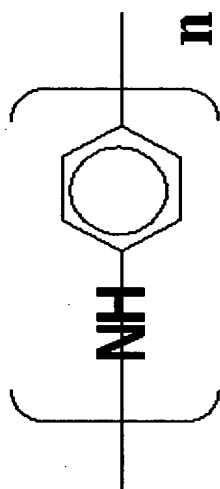
【図 5】



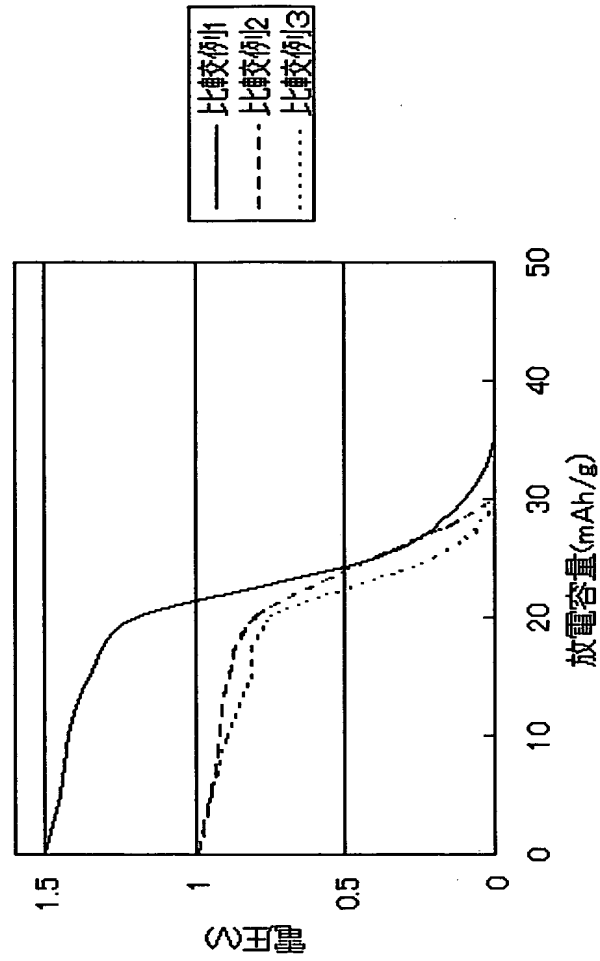
【图 6】



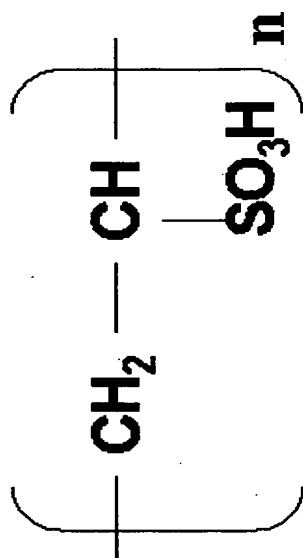
【图 7】



【图 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、容量を大幅に向上する電極および電池を提供する。

【解決手段】 ポリピフェニルアニリンを電極活物質とし、プロトンを解離する基のサイトが、一カ所の酸であるドーパントでドーピングし、正極電極を形成する。ドーピングした正極電極と負極電極とを、硫酸亜鉛電解液に含浸したセパレータを介して対向配置し、電池を形成する。電極活物質としてポリピフェニルアニリンを用いたため、化学的に安定でサイクル性が高く、自己放電の遅い優れた特性の電池となる。プロトンを解離する基のサイトが一カ所の酸のドーパントをドーピングしたため、ドーピング率を増大できるとともに、酸化還元反応の反応性を向上でき、出現容量を向上できる。ドーパントサイズが小さく分子量が小さいドーパントにより、ドーピング率が高く、酸化還元反応を活性化することができ、重量当たりの容量を高くできる。サイクル性の高い電池およびキャパシタの作製ができる。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社